

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГРАФИТА С ПОРОШКОВЫМ УГЛЕРОДОМ И ЖИДКИМ АЗОТОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЛЕЮЩЕГО И ИСКРОВОГО РАЗРЯДОВ

В.Ф. Мазанко<sup>1)</sup>, Д.С. Герцрикен<sup>1)</sup>, С.А. Бобырь<sup>1)</sup>, В.М. Миронов<sup>2)</sup>, Д.В. Миронов<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Институт металлофизики им.Г.В.Курдюмова НАН Украины,

бул. Вернадского, 36, Киев, 01680, Украина, [dina\\_izotop@mail.ru](mailto:dina_izotop@mail.ru)

<sup>2)</sup>Самарская государственная сельскохозяйственная академия,

ул. Учебная, 2, п. Усть-Кинельский Самарской обл., 446442, Россия, [dvonorim@mail.ru](mailto:dvonorim@mail.ru)

С помощью рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализа, активационной автордиографии изучено взаимодействие азота с углеродом (порошкообразном и массивном состоянии) при тлеющем и искровом разрядах, а также при взрывном нагружении насыщенных азотом порошков углерода. Показано, что использование среды жидкого азота с порошковым углеродом и пиролизического углерода в качестве анода в процессе ЭИП позволяет вводить наибольшее количество азота в массивный материал.

### Введение

Известно, что твердость полиморфных веществ с кубической симметрией существенно выше, чем в их гексагональной модификации (алмаз-графит, карбид и нитрид бора с обеими структурами). Теоретические расчеты показали возможность существования кристаллических структур соединения углерода с азотом:  $\beta$ - $C_3N_4$ ,  $\alpha$ - $C_3N_4$ , кубический  $C_3N_4$ , дефектные сфалеритоподобный  $C_3N_4$  и графитоподобный  $C_3N_4$  [1], что инициировало попытки синтезировать сверхтвердый нитрид углерода. Однако, несмотря на многочисленные публикации [2, 3], до сих пор нет доказательств реально проведенного синтеза этих фаз. Использовались разнообразные методы: химические реакции, пиролиз, СВЧ. При применении подобных химических методов возникали различные аморфные, полимерные, слоистые, но не искомые фазы. Другие способы были основаны на применении неравновесных воздействий, что позволило изменить состав соединения на атомарном уровне, т.е. использовались ионная имплантация, диодное распыление и др. В таком случае возникали пленки с частично упорядоченной структурой, содержащие в незначительном количестве микровключения кубической фазы  $\beta$ - $C_3N_4$ . Еще одним методом получения был поиск на диаграмме состояния C-N области давлений и температур, при которых может возникать метастабильная кубическая модификация нитрида углерода. Для этого применяли ударно-волновое нагружение, детонационный синтез и др. В большинстве случаев кубическая фаза не возникала, но в работе [4] было показано, что в процессе взаимодействия фуллерена, аморфного углерода, графита с жидким азотом при давлении 30–40 ГПа с лазерным нагревом до 2500 К синтезирована структура, вероятно, кубической сингонии, однако ее параметры определены не были.

### Основная часть

Исходя из анализа литературных данных, представлялось перспективным использовать последовательное действие бомбардировки ионами азота в газовых разрядах и ударных волн. Применялись тлеющий или искровой разряды, а последующая обработка взрывом сходящимися

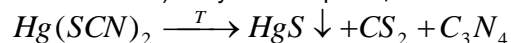
волнами производилась в цилиндрической ампуле сохранения.

Эксперименты проводились на образцах из массивного и компактированного порошкового графита с размером порошинок  $\sim 100$  мкм. Тлеющий разряд низкого давления, производимый по диодной схеме, горел в среде газообразного азота. Применялась также после тлеющего разряда дополнительная бомбардировка ионами аргона. Для искрового разряда использовали 3 среды: газообразный азот, жидкий азот и жидкий азот, содержащий нанопорошки углерода.

Для обработки образцов искровыми разрядами и нанесения покрытий использовали промышленную установку Элитрон-22, состоящую из генератора импульсных токов и блока нагружений [5] с анодами из пиролизического графита.

При высокоскоростном деформировании во внутреннюю ампулу помещали охлажденный в жидком азоте предварительно насыщенный порошок или порошок в исходном состоянии и заливали жидким азотом. Между внешней и внутренней ампулой также был залит азот, но это делалось только для поддержания низкой температуры в момент взрыва. Длительность воздействия составляла  $10^{-7}$  с.

Рассмотрим попытку получения сверхтвердого кубического нитрида углерода путем многократного насыщения пиролизического графита и порошкообразного активированного угля азотом из плазмы тлеющего разряда. Обычно в равновесных условиях нитрид углерода (гексагональный) получают по реакции:



Оказалось, что при обработке в тлеющем разряде ( $\sim 500$  К, 1 кВ, 30 ч) соединение  $C_3N_4$  не возникает даже с гексагональной симметрией, но появляются твердые растворы азота в углероде: при использовании порошка графита с сильно развитой поверхностью – более 1,5 % и до 0,1 % на поверхности пиролизического графита, причем длительность обработки заметно влияет при малых временах, но потом значения концентрации и глубины проникновения выходят на насыщение ( $X_{max}$  – до 30 мкм). Последующая бомбардировка ионами аргона содержащего азот

массивного углерода способствовала частичному выходу азота из приповерхностного слоя толщиной до 10 мкм и небольшому дальнейшему проникновению атомов азота, находящихся перед обработкой на больших глубинах, т. е. они перемещаются не более, чем на 7–10 мкм, а концентрация на поверхности падает до сотых долей процента. В то же время отжиг образцов при 2073 К в течение 1 ч практически не влияет на профиль распределения азота в углероде. Обработка взрывом увеличивает глубину  $X$  до 38–40 мкм, однако концентрация на поверхности уменьшается до 1,35 %. При этом оказалось, что помещенный в ампулу жидкий азот не растворяется ни в насыщенном порошке, ни в углероде в исходном состоянии.

Поскольку сделанные с помощью газовых разрядов попытки получения кубического нитрида углерода  $C_3N_4$  не увенчались успехом, для следующей серии экспериментов в искровом разряде были взяты жидкая среда азота, анод и катод из пиролитического графита, помещенный в жидкость и находящийся в силу его большого количества во взвешенном состоянии порошок графита с размером порошинок менее 0,1 мкм. Для сравнения ЭИЛ части графитовых образцов осуществлялось только в газообразном и жидком азоте. В этом случае на поверхности образца возникал слой графита толщиной 10–30 мкм в зависимости от энергии разряда, в котором было растворено (при 6.4 Дж и  $I_{\text{элп}} = 2$  мм) до 0.2 и 0.5 ат. % азота соответственно для газовой и жидкой сред. Сравнение с тлеющим разрядом показывает, что при действии искровых разрядов растворение азота в углероде даже в газовой среде идет более интенсивно. Поэтому, используя более плотную среду жидкого азота, можно было ожидать образования нитрида углерода или дициана  $C_2N_2$  (динитрила щавелевой кислоты). Действительно, для возникновения газа  $C_2N_2$  необходимо использовать нагрев до 2073 К в среде азота или течение струи азота над раскаленным коксом, достаточно пропускания электрического разряда между угольными электродами. А поскольку температура кристаллизации дициана составляет 245 К, то он должен перейти в твердую фазу. Эта фаза должна быть мелко дисперсной, так как ее образование должно происходить при взаимодействии с нанопорошками или отдельными атомами углерода, летящими из

анода. Причем рост новой фазы должен быть затруднен при температуре жидкого азота. Однако, несмотря на возможность образования и попадания химического соединения в формирующееся покрытие, был получен только твердый раствор замещения азота в углероде. Возможно, образование дициана (и нитрида углерода) имело место в данных условиях обработки, но их количество оказалось недостаточным для идентификации. То есть из двух процессов: растворения и образования химических соединений – превалирует первый. Тем не менее, был получен и положительный результат, им является высокое содержание – свыше 3% азота на поверхности и в слое ~10 мкм и большая протяженность ионной зоны (рис. 1).

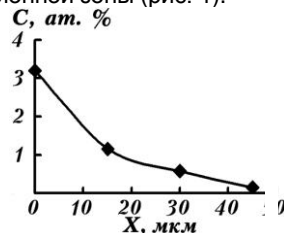


Рис. 1. Концентрационный профиль распределения азота в формирующемся при ЭИЛ графитовом покрытии на пиролитическом графите.

### Закключение

Таким образом, применение порошковой жидкой смеси азот-углерод позволяет создавать в приповерхностных слоях графита твердые растворы азота с наибольшей концентрацией.

### Список литературы

1. Cohen M.L. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. № 12. P. 7988–7991.
2. Matsumoto S., Xie E.-Q., Izumi F. // Diamond and Related Materials. 1999. V. 8. № 7. P. 1175–1182.
3. Жук А.З., Милевский В.В. и др. // Научные труды Института теплофизики экстремальных состояний ОИВТ РАН. 2000. Выпуск 3. М.: ОИВТ РАН (<http://www.vniitf.ru/rig/konfer/6zst/dokl/sec5/27.pdf>).
4. Nguyen J.H., Jeanloz R. // Materials Sci. and Eng. A. 1996. V. A209. № 12. P. 23–25.
5. Мазанко В.Ф., Герцикен Д.С. и др. Искровой разряд и диффузионные процессы в металлах. Киев: Наукова Думка, 2014. 192 с.

## INTERACTION OF GRAPHITE AND CARBON POWDER WITH LIQUID NITROGEN UNDER THE ACTION OF GLOW AND SPARK DISCHARGES

V.F. Mazanko<sup>1)</sup>, D.S. Gertsriken<sup>1)</sup>, S.A. Bobyr<sup>1)</sup>, D.V. Mironov<sup>2)</sup>, V.M. Mironov<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>The Physics of Metal Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Vernadsky avenue, 36, Kiev-142, 01680, Ukraine, dina\_izotop@mail.ru

<sup>2)</sup>Samarsky State Agricultural Academy,

Uchebnaya avenue, 2, Ust-Kinelsky village by the Samara province, 446442, Russia, dvonorim@mail.ru.

Interaction of nitrogen and carbon (powder and bulk material) with glow and spark discharge, as well as the explosive loading of nitrogen saturation of carbon powders was studied using a series of X-ray diffraction and electron microprobe analysis, activation autoradiography. It is shown that the use of a mixture of liquid nitrogen and carbon powder pyrolytic carbon as the anode during ESD allows the greatest amount of nitrogen introduced into the bulk material.